



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237176、

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日、

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

C 0 8 G 77/442

81/02

C 0 9 D 183/10

F I

C 0 8 G 77/442

81/02

C 0 9 D 183/10

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-38036

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月21日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 藤沢 博

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目-31-17

(72) 発明者 坂口 雅史

兵庫県加古川市加古川町溝之口2丁目109

(72) 発明者 高瀬 純治

兵庫県明石市西明石町5丁目5番20号

(54) 【発明の名称】 シリコーン系重合体とその製法

(57) 【要約】

【課題】シリコーン系重合体への塗料の塗装性を改善すること

【解決手段】シリコーン系重合体成分と飽和炭化水素系重合体成分よりなる共重合体により塗料の塗装性が改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】飽和炭化水素系重合体成分およびシリコン系重合体成分よりなる共重合体。

【請求項2】アルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と、ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体との反応により得られる請求項1記載の共重合体。

【請求項3】末端にビニル基を有する飽和炭化水素系重合体と、ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体との反応により得られる請求項1記載の共重合体。

【請求項4】ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体が、式(1)：



〔式中、Rは炭素数1～20の1価の有機基で同じでも異なってもよい、nは2以上の整数、wはシリコン系重合体中の環状構造の数、x、yはともに0以上の整数、ただし $x+y=2n+2-2w$ 〕で表されることを特徴とする請求項1～3記載の共重合体。

【請求項5】シリコン系重合体又はシリコン系重合体を用いた硬化物の表面に塗料を塗装する方法において、重合体として、飽和炭化水素系重合体成分およびシリコン系重合体成分よりなる共重合体又は該共重合体を用いた硬化物を用いることを特徴とする塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、飽和炭化水素系重合体成分とシリコン系重合体成分よりなる共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン系重合体は、その耐候性および機械特性が良好なことから、シーリング材、コーティング材等の原料として広く用いられている。しかし、一般にシリコン系重合体の塗装性はあまり良くないため、シリコン系シーリング材等は塗装が必要な部分には使用されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、耐候性、機械特性を大きく低下させることなくシリコン系重合体の塗装性を改善することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、シリコン系重合体成分および飽和炭化水素系重合体成分よりなる共重合体により解決される。さらに本発明は、アルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と、ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体との反応により得られる共重合体、末端にビニル基を有する飽和炭化水素系重合体とヒドロシリル基を有するシリコン系重合体との反応により得られる共重合体に関する。また本発明は、ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体が式

(1)：



〔式中、Rは炭素数1～20の1価の有機基で同じでも異なってもよい、nは2以上の整数、wはシリコン系重合体中の環状構造の数、x、yはともに0以上の整数、ただし $x+y=2n+2-2w$ 〕で表されることを特徴とする上記共重合体に関する。

【0005】

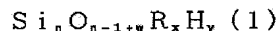
【発明の実施の形態】本発明の共重合体におけるシリコン系重合体成分とは、ポリシロキサン主鎖骨格を有する重合体成分を意味し、該シリコン系重合体成分の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は300～40000程度であるのが好ましい。

【0006】本発明の共重合体において、飽和炭化水素系重合体成分とは、主鎖中に芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体成分を意味し、該飽和炭化水素系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は300～10000程度であるのが好ましい。飽和炭化水素系重合体成分は耐候性に優れており、シリコン系重合体成分の耐候性を低下させることがない。

【0007】本発明の共重合体とは、例えばブロック共重合体、グラフト共重合体等、従来公知の共重合体である。本発明の共重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は500～50000程度であるのが好ましく、特に1000～30000程度のものであるのが好ましい。本発明の共重合体は、シリコン系重合体と飽和炭化水素系重合体を原料として製造できる。例えばアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体とヒドロシリル基を有するシリコン系重合体とを反応させることにより得ることができる。

【0008】シリコン系重合体とは、ポリシロキサン主鎖骨格を有する重合体をいい、また、ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体とは、分子内に少なくとも1個のヒドロシリル基を含有するシリコン系重合体をいう。ここで、ヒドロシリル基1個とはSiH基1個をさす。従って、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシリル基2個とする。

【0009】ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体の例として、式(1)：

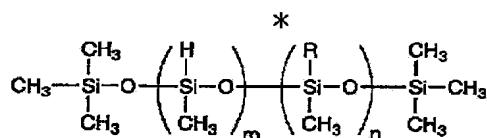


〔式中、Rは炭素数1～20の1価の有機基で同じでも異なってもよい、nは2以上の整数、wはシリコン系重合体中の環状構造の数、x、yはともに0以上の整数、ただし $x+y=2n+2-2w$ 〕で表される重合体を挙げることができる。式(1)中のRとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基等の炭化水素基を挙げることができるが、メチル基、フェニル基、2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基が好ましい。

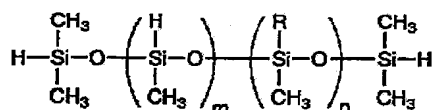
【0010】ヒドロシリル基を有するシリコン系重合

体の例を具体的に示すと、
【0011】

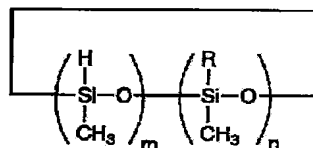
*【化1】



($1 \leq m+n$ 、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($1 \leq m+n$ 、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)



($2 \leq m+n$ 、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0012】で表される鎖状、環状のものが挙げられる。前記シリコン系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は300~400000程度であるのが好ましく、特に1000~200000程度のもものが好ましい。本発明において、ヒドロシリル基を有するシリコン系重合体中に含まれるヒドロシリル基の個数は、1個以上あればよいが、1~10個であることが好ましい。

【0013】本発明において、飽和炭化水素系重合体とは、主鎖中に芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、主鎖を構成する繰返し単位が飽和炭化水素から構成されることを意味する。なお、飽和炭化水素系重合体の主鎖とは、重合体中の分子鎖末端あるいは側鎖を除く部分を示す。したがって本発明においては、分子末端あるいは側鎖にアルケニル基を有する場合でも、末端あるいは側鎖以外に芳香環を除く炭素-炭素二重結合を有さないものであれば、飽和炭化水素系重合体となる。また、アルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素二重結合を有する基をいう。アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられるが、特にビニル基、アリル基が好ましい。本発明においては、飽和炭化水素系重合体は、分子末端あるいは側鎖にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。飽和炭化水

素系重合体は(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、(2)ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソブレン系重合体であるのが望ましい。

【0014】前記イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50% (重量%、以下同様) 以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有してもよい。このような単量体成分としては、例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -

30

40

50

ビネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0015】前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソプレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の単量体単位を含有させてもよい。また、飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソブレン、1, 13-テトラデカジエン、1, 9-デカジエン、1, 5-ヘキサジエンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させてもよい。

【0016】前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は300~100000程度であるのが好ましく、特に1000~40000程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

【0017】なお、前記飽和炭化水素系重合体の製造方法は、特開平8-53514号公報、特開平6-291935号公報、および特開平6-287241号公報に記載されている。アルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体とヒドロシリル基を有するシリコーン系重合体を反応させる場合、アルケニル基とヒドロシリル基の比率は、0.2~5.0が好ましく、さらに0.4~2.5がより好ましい。この反応を用いる場合は、末端等にヒドロシリル基あるいはアルケニル基を有する共重合体を得ることが可能である。例えばシリコーン系重合体と飽和炭化水素系重合体との反応において、ヒドロシリル基のモル数/アルケニル基のモル数>1とした場合、末端にヒドロシリル基を有する共重合体を得ることができる。ヒドロシリル基を末端に有する共重合体は、複数のアルケニル基を有する化合物あるいは重合体とのヒドロシリル化反応により、硬化物を得ることが可能である。

【0018】また、ヒドロシリル基のモル数/アルケニル基のモル数<1の場合、末端等にアルケニル基を有する共重合体を得ることができる。アルケニル基を末端等に有する共重合体は、複数のヒドロシリル基を有する化合物あるいは重合体とのヒドロシリル化反応をおこなうことにより、硬化物を得ることが可能である。本発明では、ヒドロシリル基のモル数/アルケニル基のモル数の

値を調節することにより、共重合体の分子量を任意に設定することが可能である。なお、ヒドロシリル基のモル数/アルケニル基のモル数=1の場合、理論上は分子量が無限に大きい共重合体を得ることができる。

【0019】アルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体とヒドロシリル基を有するシリコーン系重合体との反応をおこなう際には、ヒドロシリル化触媒を用いてもよい。ヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、従来公知のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体〔例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_n]_m$ 〕；白金-ホスフィン錯体〔例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ 〕；白金-ホスファイト錯体〔例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ 〕(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0020】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても良い。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、飽和炭化水素系重合体中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{ mol}$ の範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ mol}$ の範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol 以上用いない方がよい。

【0021】本発明において製造する共重合体は、例えばブロック共重合体、グラフト共重合体等が好ましいが、その構造には特に制限はなく、従来公知の共重合体を任意に製造することが可能である。本発明の共重合体はそのまま種々の用途に使用してもよいが、必要に応じて、加硫あるいは架橋反応しうる硬化性組成物にして用いてもよい。硬化性組成物にする場合、通常シリコーン系重合体の硬化方法等により硬化することができる。硬化体を得る方法としては、(1)例えばイオウ、パーオキサイド等を用いた加硫、(2)ヒドロシリル基を末端等に有する共重合体と、複数のアルケニル基を有する

10

20

30

40

50

化合物あるいは重合体とのヒドロシリル化反応による硬化反応、(3)アルケニル基を末端等に有する共重合体と、複数のヒドロシリル基を有する任意の化合物あるいは重合体とのヒドロシリル化反応による硬化反応、が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0022】本発明の共重合体あるいはその硬化物は、シーリング材、コーティング材、各種成形体、封止材、電気絶縁材料、接着剤、粘着剤、塗料、防振材、ポッティング材、医療用ゴム、建築用シーリング材、複層ガラス用シーリング材等の用途に好適に用いることができる。本発明の共重合体を塗装する際の塗料としては、例えば油性塗料、水性塗料、ラッカー、ワニス、エナメル、ゴム系塗料等の硬化性または非硬化性の塗料を使用することができ、例えばアクリル系、アルキッド系、ポリエステル系、エポキシ系、フェノール樹脂系、アクリルシリコン系の塗料等を用いることができる。

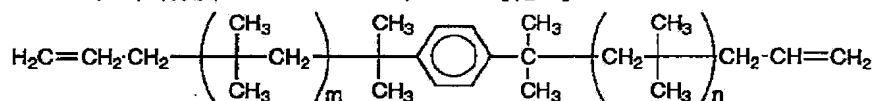
【0023】以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【0024】

【実施例】

実施例1

30mlの反応フラスコ中に、特開平8-53514号*

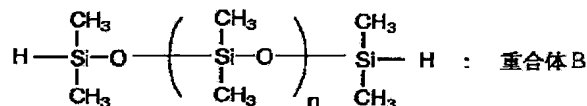


(m, nは整数)

: 重合体A

【0028】

※30※【化3】



: 重合体B

(nは整数)

【0029】

★★【表1】

	Mn(GPC)	F _n (ビニル)	F _n (SiH)
重合体A	5400	2.0	—
重合体B	7900	—	2.0

F_n(ビニル): 重合体A1分子中に含まれるビニル基の数の平均値

F_n(SiH): 重合体B1分子中に含まれるヒドロシリル基(SiH基)の数の平均値

【0030】

【表2】

* 公報記載の方法で合成した下記に構造を示す重合体A (分析値は表1に示す) 5.49g (ビニル基量2.02mmol)、重合体B (分析値は表1に示す)、3.98g (Si-H基量1.01mmol)、およびヘブタン5mlを加えた。

【0025】さらに触媒としてビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(8.3×10⁻⁵mmol/μl、キシレン溶液)4.9μl (重合体Aのビニル基量のモル数に対する白金量: 5×10⁻⁴当量)を均一に混合した後、70℃で6時間攪拌した。その後、減圧により揮発分を留去してブロック共重合体9.2gを単離し、GPCおよび¹H-NMRによりその特性を評価した。結果を表2に示す。

【0026】実施例2

実施例1で得たブロック共重合体にポリオルガノハイドロジェンシロキサン及び白金系触媒を加えて混合した後、加熱することにより硬化物を作成した。この硬化物にアクリル系水性塗料を塗布したところ、本ブロック共重合体の塗装性はシリコン系重合体に比べて良好であった。

【0027】

【化2】

	M n	F n (ビニル)	F n (S i H)
実施例 1	1 9 8 0 0	1 . 8	0 . 1

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】本発明の方法に従えば、シリコーン系重合体の塗装性の改善された樹脂を得ることが可能である。